

**Lycée Louis Massignon**

**Terminale série S**

**SCIENCES PHYSIQUES**

**DEVOIR SURVEILLE COMMUN N°4**

**2016/2017**

**Durée de l'épreuve 2h**

**L'usage de la calculatrice est autorisé**

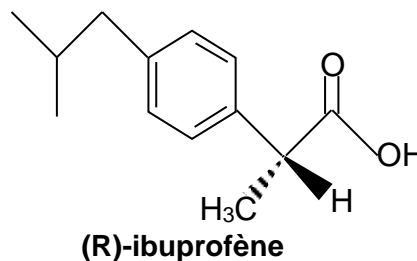
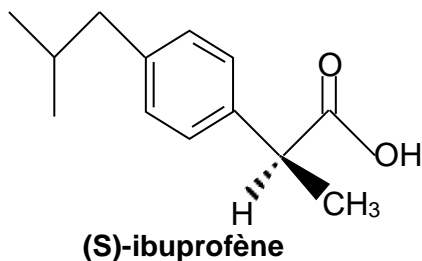
**Le sujet comporte un total de 7 pages**

**Il sera tenu compte de la qualité de la rédaction et de la cohérence des chiffres significatifs**

## Exercice 1 : SEPARER LES ENANTIOMERES DE L'IBUPROFENE (9 points)

L'ibuprofène® est un anti-inflammatoire non stéroïdien. Il possède des propriétés antalgiques, antipyrétiques, anti-inflammatoires.

On vend sous l'appellation ibuprofène® un produit de synthèse, correspondant au mélange équimolaire de (S)-ibuprofène et de (R)-ibuprofène, ces deux molécules étant énantiomères ; ce mélange est donc qualifié de racémique. Or seul le (S)-ibuprofène est responsable de l'effet clinique (160 fois plus efficace que le (R)-ibuprofène in vitro). De plus, pris seul, le (S)-ibuprofène agit plus rapidement et diminue les effets secondaires par rapport à la prise du mélange racémique. Vendre dorénavant des médicaments énantiomériquement purs, plutôt que des mélanges racémiques, est une tendance forte de l'industrie pharmaceutique.



Le but de cet exercice est d'analyser une méthode permettant de réaliser la séparation du (S)-ibuprofène du (R)-ibuprofène. La qualité de cette séparation est évaluée à l'aide d'une grandeur appelée excès énantiomérique.

### L'excès énantiomérique

Soit un mélange contenant 2 énantiomères notés R et S. L'excès énantiomérique du mélange, noté  $ee$  et exprimé en %, est donné par la relation :

$$ee = \frac{|n_R - n_S|}{n_R + n_S} \times 100$$

où  $n_R$  et  $n_S$  sont respectivement les quantités de matière des énantiomères R et S.

### 1. Mélange racémique présent dans l'ibuprofène®

- 1.1. Justifier que les molécules (S)-ibuprofène et (R)-ibuprofène sont des énantiomères.
- 1.2. Indiquer la valeur de l'excès énantiomérique  $ee$  de l'ibuprofène®.
- 1.3. Quelle devrait être la valeur de l'excès énantiomérique  $ee$  pour un médicament énantiomériquement pur ?
- 1.4. Citer deux techniques de séparation classiques en chimie. Indiquer pour quelles raisons ces techniques ne permettent pas de séparer le (S)-ibuprofène du (R)-ibuprofène d'un mélange.

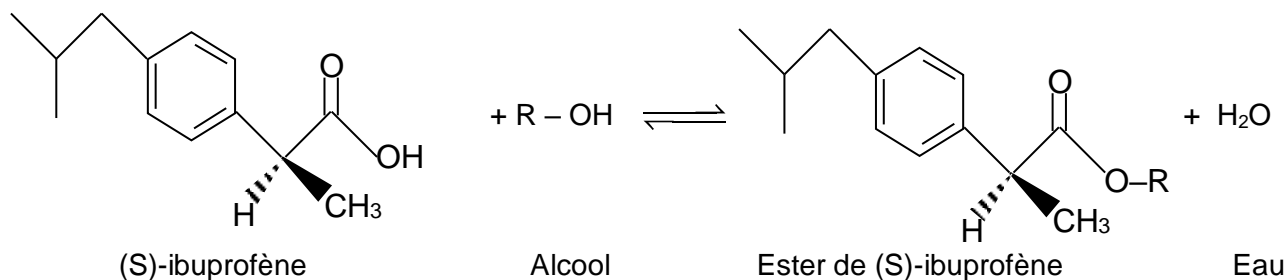
### 2. Étude d'une stratégie de séparation du (S)-ibuprofène et du (R)-ibuprofène

#### Réaction d'estérification de l'ibuprofène

Les deux énantiomères de l'ibuprofène peuvent réagir avec un alcool R-OH pour donner un ester et de l'eau.

Cette réaction chimique, appelée réaction d'estérification, est extrêmement lente et limitée à température ambiante.

La présence dans le mélange réactionnel d'une enzyme, la *Candida Rugosa Lipase*, notée CRL7, permet de diminuer la durée de la réaction d'estérification du (S)-ibuprofène seulement. L'équation de la réaction d'estérification est la suivante:



L'estérification du (R)-ibuprofène reste très lente, au point que l'on peut considérer qu'il ne se forme pas d'ester du (R)-ibuprofène, même au bout de 12 h.

Pour séparer les deux énantiomères, on met en œuvre le protocole décrit ci-après :

### Protocole de séparation des énantiomères de l'ibuprofène

Étape 1 : on laisse réagir pendant 12 h et sous agitation un mélange réactionnel contenant :

- 5,0 ml de solvant ;
- 0,100 mmol d'ibuprofène® ;
- 1,00 mmol d'alcool ;
- 0,1 g de CRL7 introduit à l'instant  $t = 0$ .

Étape 2: au bout de 12 h, on réalise une analyse du mélange réactionnel par une technique adaptée afin de déterminer la quantité de matière de (R)-ibuprofène et celle de (S)-ibuprofène restantes dans le mélange réactionnel.

Étape 3: la quantité d'ester de (S)-ibuprofène produite après 12 h de réaction est extraite du mélange réactionnel par distillation.

Étape 4: l'ester de (S)-ibuprofène récupéré est transformé intégralement en (S)-ibuprofène par hydrolyse, réaction inverse de l'estérification.

**2.1.** Recopier la formule du (S)-ibuprofène, entourer le(s) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) et nommer la(es) famille(s) de fonction(s) chimique(s) correspondante(s).

**2.2.** Y a-t-il lors de la réaction d'estérification précédente, modification de chaîne ou de groupe caractéristique? Justifier.

**2.3.** Pourquoi l'enzyme CRL7 n'apparaît-elle pas dans l'équation de la réaction d'estérification ?

Le protocole de séparation est réalisé à une température  $\theta = 50^\circ\text{C}$ , en utilisant pour alcool le méthanol et pour solvant l'isooctane. L'analyse réalisée lors de l'étape 2 indique qu'au bout de 12 h, le mélange réactionnel contient le (R)-ibuprofène et 0,012 mmol de (S)-ibuprofène.

**2.4.** Dans ces conditions, calculer la valeur de l'excès énantiomérique  $ee$  du mélange réactionnel à l'instant  $t = 12$  h.

**2.5.** Déterminer la quantité de matière de (S)-ibuprofène qu'on peut récupérer par hydrolyse de l'ester de (S)-ibuprofène extrait à l'étape 3 ?

**2.6.** Quelle serait la valeur de l'excès énantiomérique  $ee$  du mélange réactionnel si la réaction d'estérification était totale ?

### 3. Optimisation des conditions expérimentales de séparation des énantiomères de l'ibuprofène

Afin d'améliorer la séparation des énantiomères de l'ibuprofène, une équipe de chercheurs a étudié l'influence de différents paramètres sur la réaction d'estérification de l'ibuprofène du protocole de séparation.

Ces résultats sont présentés ci-après.


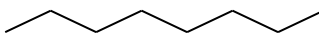
#### Influence des conditions expérimentales de l'estérification sur l'excès énantiomérique $ee$

Pour chacune des expériences de l'équipe de chercheurs, la réaction d'estérification de l'ibuprofène a été réalisée à une température  $\theta$  en utilisant 5,0 mL de solvant, 0,100 mmol d'un mélange racémique d'ibuprofène, une quantité de matière notée  $n$  d'alcool et 100 mg de CRL7.

L'excès énantiomérique  $ee$  est mesuré au bout de 12 h. Les résultats des différentes séries de mesures de l'excès énantiomérique  $ee$  réalisées sont donnés ci-après.

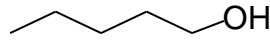
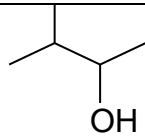
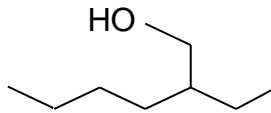
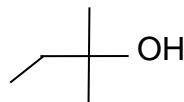
#### Série de mesures n°1

Mesures réalisées pour  $\theta = 50^\circ\text{C}$   $n = 1,00$  mmol de 2-éthylhexan-1-ol.

Solvants organiques utilisés	Formule brute	Formule topologique	$ee$ (%)
Hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$		43
Octane	$\text{C}_8\text{H}_{18}$		44
Isooctane (2,2,4-triméthylpentane)	$\text{C}_8\text{H}_{18}$		94

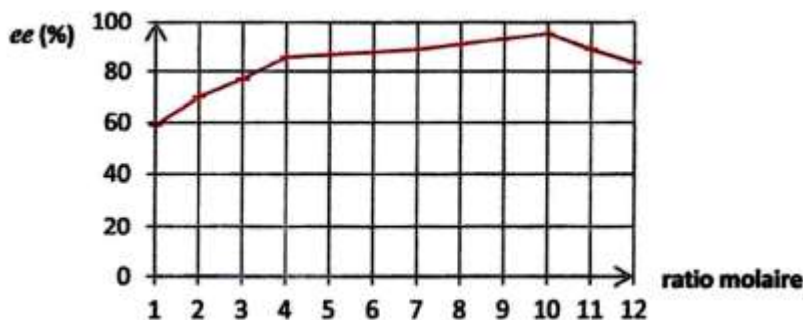
#### Série de mesures n°2

Mesures réalisées pour  $\theta = 50^\circ\text{C}$   $n = 1,00$  mmol d'alcool et le solvant isooctane

Alcool R-OH usuels	Formule brute	Masse volumique (en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Formule topologique	$ee$ (%)
Pentan-1-ol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,814		65
Isoamylol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,815		88
Isooctanol 2-éthylhexan-1-ol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	0,832		94
Tert-amyl alcool 2-méthylbutan-2-ol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,810		0

#### Série de mesures n°3

Mesures réalisées pour  $\theta = 50^\circ\text{C}$  en utilisant le 2-éthylhexan-1-ol et le solvant isooctane.

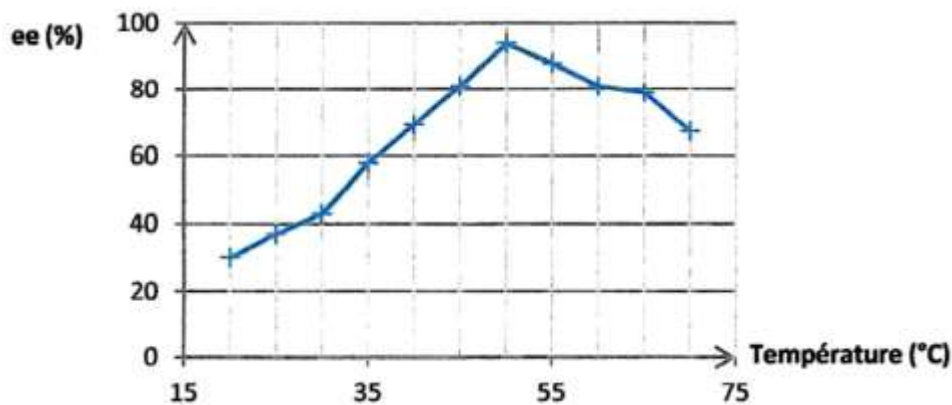


Excès énantiomérique  $ee$  en fonction du ratio molaire

Le ratio molaire est le rapport entre les quantités de matière initiales d'alcool et d'ibuprofène.

### Série de mesures n°4

Mesures réalisées en utilisant  $n = 1,00$  mmol de 2-éthylhexan-1-ol et le solvant isooctane.



Excès énantiomérique  $ee$  en fonction de la température

*D'après The Scientific World Journal, volume 2013, article ID 364730*

### Données:

Un alcool R – OH est dit:

- alcool primaire si le carbone portant le groupement hydroxyle n'est lié qu'à un unique autre atome de carbone ;
- alcool secondaire si le carbone portant le groupement hydroxyle est lié à deux autres atomes de carbone ;
- alcool tertiaire si le carbone portant le groupement hydroxyle est lié à trois autres atomes de carbone.

Masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1,0$ ;  $M(\text{C}) = 12,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$ .

**3.1.** Donner la formule topologique de l'isooctane et le nom de l'isoamylol en nomenclature officielle.

**3.2.** Pour chaque série de mesures, formuler une hypothèse que la série permet de tester.

**3.3.** Quelle classe d'alcool semble être à exclure pour réaliser la séparation des énantiomères de l'ibuprofène ? Comment pourrait-on conforter ce résultat ?

On admettra que l'ester de (S)-ibuprofène peut toujours être séparé du mélange réactionnel.

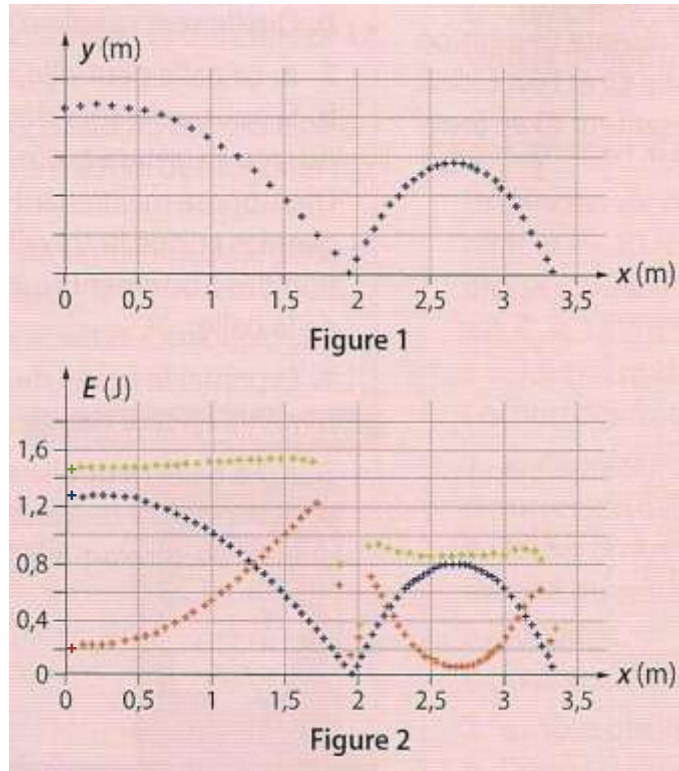
**3.4.** À partir des résultats de l'équipe de chercheurs, préciser quelles pourraient être les conditions expérimentales les plus favorables pour séparer les énantiomères de l'ibuprofène selon le protocole de séparation.

**3.5.** Quel volume de l'alcool choisi à la question **3.4.** faut-il prélever pour réaliser la séparation des énantiomères de l'ibuprofène dans les conditions du protocole qui a été précisé ?

## Exercice 2 : REBOND D'UNE BALLE ET ENERGIE (5,5 points)

Une balle de masse  $m = 60 \text{ g}$  lancée avec un vecteur vitesse initial  $\vec{v}_0$  effectue un rebond sur le sol. L'enregistrement vidéo de son mouvement et le traitement informatique des données permettent de visualiser :

- les positions successives de son centre d'inertie dans un repère  $(O,x,y)$  (figure 1). L'origine des altitudes est choisie en O au niveau du sol ;
- les variations des énergies cinétique **Ec**, potentielle de pesanteur **Epp** et mécanique **Em** de la balle au cours du mouvement (figure 2).



- Donner les expressions littérales des énergies cinétique **Ec**, potentielle de pesanteur **Epp** et mécanique **Em** en fonction des données de l'énoncé et de la vitesse  $v$  de la balle.
  - Identifier chaque courbe de la figure 2 en justifiant les choix.
- Déduire des courbes la valeur de la vitesse initiale  $v_0$  de la balle; l'altitude  $y_0$  de départ de la balle et la vitesse maximale  $v_{\max}$  atteinte par la balle lorsqu'elle touche le sol.
- Qu'est ce qui montre qu'avant et après un rebond, les frottements dus à la résistance de l'air sont négligeables ? Expliquer.
  - Dans le cas de frottements non négligeables, quelle serait l'allure des courbes représentatives de l'évolution des énergies **Ec**, **Epp** et **Em** ?
- De quel transfert d'énergie résulte la variation de vitesse de la balle entre le départ et le premier rebond?
- Commenter la courbe représentative de l'énergie mécanique à l'instant du choc. Proposer une explication.
  - Évaluer l'énergie dissipée à cet instant.
- On note  $y_n$  la hauteur de la balle atteinte après le  $n$ ème rebond. Dans ce type de mouvement, on admet que  $\frac{y_{n+1}}{y_n} = q = \text{constante}$ . La suite  $(y_n)$  constitue donc une suite géométrique de raison  $q$ .  
Combien de rebonds la balle effectue-t-elle avant de s'arrêter ? On prendra  $R_{\text{balle}} = 20 \text{ cm}$ .  
La démarche et les explications seront valorisées, même si on n'aboutit pas au résultat demandé.

### **Exercice 3 : DECALAGE DANS LA MESURE DU TEMPS (5,5 points)**

Pour Einstein, le temps est simplement ce que mesure une horloge...mais que mesure une horloge ?  
Le principe des premières horloges mécaniques repose sur la mesure des oscillations d'un pendule, qui ont la propriété d'avoir une période constante  $T = 2\pi \left(\frac{l}{g}\right)^{1/2}$ , où  $l$  désigne la longueur du pendule. Toutefois, ces oscillations présentent l'inconvénient de dépendre de plusieurs paramètres. Les montres à quartz, plus stables et plus précises, ont modifié le rapport au temps, mais c'est sans nul doute les horloges atomiques qui ont révolutionné la mesure du temps. La précision de la mesure du temps atteinte par ces horloges a permis le développement du système de positionnement GPS, qui exige des mesures extrêmement précises pour un résultat optimal. Les horloges atomiques utilisées fonctionnent au césium : elles ont comme fréquence étalon  $\nu = 9\,129\,631\,770$  Hz, c'est-à-dire la valeur qui définit la seconde. La précision obtenue et exigée par le système GPS est telle qu'il n'est pas possible de rendre négligeable l'effet de la dilatation du temps qui existe entre les horloges présentes à bord des satellites et celles présentes sur Terre.  
*Sans synchronisation, le décalage est de 7,2  $\mu$ s en 24h.*

#### **Données :**

- Vitesses des satellites du GPS dans le référentiel géocentrique :  $v = 3870$  m.s<sup>-1</sup>
- Célérité des ondes électromagnétiques dans le vide :  $c = 3,00 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>
- Intensité du champ de pesanteur terrestre :  $g = 9,81$  m.s<sup>-2</sup>

1. Donner la définition d'un phénomène périodique.
2. Pour fabriquer une horloge, on suspend un objet dense et à un fil de longueur  $L$  tel que :  
$$L = (249 \pm 1)mm$$
  - 2.1. Calculer l'incertitude relative sur la mesure de  $L$ .
  - 2.2. Calculer la période  $T$  du pendule et présenter votre résultat avec son incertitude  $U(T)$ .  
On considèrera que  $g$  est une constante fixe ici et que lorsque deux grandeurs  $G_1$  et  $G_2$  sont reliées de telle manière que :  $G_1 = \text{constante} \times G_2^n$ , alors  $\frac{U(G_1)}{G_1} = n \times \frac{U(G_2)}{G_2}$ .
3. Comment définit-on actuellement la seconde ?
4. Quelle est la célérité de l'onde électromagnétique émise par les satellites des GPS :
  - 4.1. par rapport au du satellite ?
  - 4.2. par rapport au récepteur GPS utilisé sur Terre ?
5. Un satellite envoie des signaux toutes les secondes avec une précision supérieure à la picoseconde. Un récepteur les enregistre depuis la Terre. Si l'on raisonne dans le cadre de la relativité restreinte :
  - 5.1. Quel est le référentiel dans lequel l'intervalle de temps entre deux signaux représente une durée propre? (justifier)
  - 5.2. Exprimer littéralement puis calculer le décalage entre l'intervalle de temps  $\Delta t_{\text{satellite}}$  avec lequel les signaux sont émis par le satellite et l'intervalle de temps  $\Delta t_{\text{Terre}}$  avec lequel les signaux sont enregistrés par le récepteur terrestre.  
On rappelle l'expression du coefficient de Lorentz  $\gamma$  reliant durée propre  $\Delta T_0$  et durée mesurée  $\Delta T'$  :  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$  tel que  $\Delta T' = \gamma \Delta T_0$ .
  - 5.3. Vérifier la dernière phrase du texte : « sans synchronisation, le décalage est de 7,2  $\mu$ s en seulement 24h ».